

FÜLLERZUM 4 0 0 0 4 0 4 0 0 0 0 0 0

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 JUN 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 23 803.4
Anmeldestag: 22. April 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Isomerisierung von
cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril
IPC: C 07 C 255/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-springlichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BRUNNEN

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitrit zu trans-3-Pentennitrit in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 70 m²/g aufweist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m²/g aufweist.
- 15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Isomerisierung in flüssiger Phase durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 50°C und 250°C durchführt.

Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.

10 Bei der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril, das eine wichtige Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polyamiden darstellt, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators entsteht bekanntermaßen als Nebenprodukt cis-2-Pentennitril. Dieses cis-2-Pentennitril kann üblicherweise – im Gegensatz zu 3-Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril – in Gegenwart eines der genannten Ni(0) enthaltenden Katalysatoren nicht zu Adipodinitril hydrocyaniert werden und senkt somit die Ausbeute bei der Adipodinitril-Synthese.

15

20 Wünschenswert ist es demnach, das cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril zu isomerisieren, um dieses dann wieder in die Adipodinitril-Synthese zurückführen zu können.

US 3,526,654 offenbart die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Natrium-Calcium-Silikat, wobei diese Katalysatoren in verschiedenen Modifikationen vorliegen können, in Flüssig- oder Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 25°C bis 500°C. In Beispiel 3 wird die genannte Isomerisierung an Aluminiumoxid bei Raumtemperatur in der Flüssigphase beschrieben, wobei nach 6 Monaten ein Umsatz von 40 % beobachtet wurde. Diese Reaktionszeit ist für ein technisches Verfahren jedoch unwirtschaftlich.

Üblicherweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Anhebung der Reaktions-temperatur erhöht werden. Diese Maßnahme ist in der vorliegenden Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril nicht zweckdienlich, da bekanntermaßen im Falle von Pentennitrilen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb des in US 3,526,654 offenbarten Temperaturbereichs zur Bildung einer technisch inakzeptablen hohen Menge an Oligomeren und Polymeren führt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

5 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte cis-2-Pentennitril kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden, beispielsweise nach dem bereits eingangs beschriebenen Verfahren als Nebenprodukt bei der Hydrocyanierung von 3-

10 Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril oder deren Gemische, oder ein solches 3-Pentennitril enthaltenden Mischungen, zu Adipodinitril.

15 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren in ein solches Hydrocyanierungsverfahren zur Herstellung von Adipodinitril integriert werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform kann eine solche Integration erfolgen, indem man

20 a) 3-Pentennitril oder eine Mischung, enthaltend 3-Pentennitril, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators nach an sich bekannten Verfahren zu Adipodinitril hydrocyaniert unter Erhalt von cis-2-Pentennitril als Nebenprodukt,

b) von der Produktmischung cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation,

25 c) cis-2-Pentennitril aus Schritt b) nach einem erfindungsgemäßen Verfahren isomerisiert unter Erhalt eines Produktstroms enthaltend trans-3-Pentennitril, daneben möglicherweise trans-2-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril,

d) von dem in Schritt c) erhaltenen Produktstrom gegebenenfalls enthaltenes cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation, und in Schritt c) zurückführt unter Erhalt eines Reststroms,

30 e) den in Schritt d) erhaltenen Reststrom in Schritt a) zurückführt.

Vorzugsweise kann man in Schritt a) als Ni(0) enthaltenen Katalysator einen solchen einsetzen, der neben Ni(0) weiterhin einen mehrbindigen Liganden, insbesondere einen Chelatliganden, der mehrere, wie zwei oder drei, zur Bindung an das besagte Ni(0) fähige dreibindige Phosphoratome, die unabhängig voneinander als Phosphin,

5 Phosphinit, Phosphonit oder Phosphit vorliegen können, aufweist. Besonders vorteilhaft sollte der Katalysator weiterhin eine Lewissäure enthalten. Derartige Katalysator-systeme sind an sich bekannt.

Erfindungsgemäß führt man die Isomerisierung in Gegenwart von Aluminiumoxid als

10 Katalysator durch, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise mindestens 70 m²/g, insbesondere mindestens 100 m²/g aufweist.

Vorteilhaft sollte das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m²/g, vorzugsweise höchstens 350 m²/g, insbesondere höchstens 300 m²/g, aufweisen.

15

Unter der BET-Oberfläche wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die spezifische Oberfläche bestimmt durch Messung der physisorbierten Gasmenge nach dem in: Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) Seite 309 beschriebenen Verfahren verstanden.

20

Das Aluminiumoxid kann in reiner Form vorliegen.

Es ist möglich, Aluminiumoxid einzusetzen, das weitere Verbindungen enthält, wie Seltenerdenoxide, beispielsweise Ceroxid, Praeseodymoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Eisenoxid, Alkalioxide, Erdalkalioxide oder deren Gemische. Solche Verbindungen können in Mengen von mindestens 10 Gew.-ppm bis höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Aluminiumoxid und solchen Verbindungen, enthalten sein.

25

Weiterhin können neben dem Oxid-Anion weitere Anionen, wie Hydroxid-Anionen, vorliegen.

30

Die Isomerisierung von cis-2-Pentennitrit zu trans-3-Pentennitrit kann vorteilhaft bis Teilumsatz durchgeführt werden unter Erhalt einer Mischung, die cis-2-Pentennitrit und trans-3-Pentennitrit enthält. Üblicherweise kann die Produktmischung weitere isomere

Pentennitrile, wie trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-Butennitril oder deren Gemische, enthalten.

Von einer solchen Mischung kann nicht umgesetztes cis-2-Pentennitril vorteilhaft abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. Der an cis-2-Pentennitril abgereichte

5 Reststrom kann vorzugsweise einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

Es ist auch möglich, die bei der Isomerisierung erhaltene Produktmischung ohne Abreicherung von cis-2-Pentennitril einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

10 Eine Isomerisierung in der Gasphase ist möglich; in einer vorteilhaften Ausführungsform kommt die Isomerisierung in der Flüssigphase in Betracht.

Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 120°C betragen.

15

Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte höchstens 250°C, vorzugsweise höchstens 200°C betragen.

20 Die Isomerisierung kann in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels, insbesondere eines gegenüber den Pentennitrilen hinsichtlich der erfindungsgemäßen Isomerisierung inerten flüssigen Verdünnungsmittels, wie eines Kohlenwasserstoffs, durchgeführt werden. Bevorzugt kommt eine Isomerisierung in Abwesenheit eines solchen flüssigen Verdünnungsmittels in Betracht.

25 Beispiele 1-5

cis-2-Pentennitril (Reinheit 98%) wurde mit 10 Gew.-%, bezogen auf cis-2-Pentennitril, Aluminiumoxid-Pulver versetzt und bei Normaldruck 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt (126-144°C, Temperatur erhöhte sich im Verlaufe fortschreitenden Umsatzes).

30

Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel	BET-OF [m ² /g]	c-2PN [Gew.-%]	t-2PN [Gew.-%]	t-3PN [Gew.-%]	c-3PN [Gew.-%]	Oligomere [Gew.-%]
Vgl.-Bsp. 1	31,5	94,06	0,75	2,97	0,70	0
1	72	70,25	15,07	10,96	2,17	0
2	106	57,24	19,95	17,89	3,23	0,17
3	250	56,04	19,18	19,27	3,12	0,84
4	349	39,3	34,1	18,5	5,1	1,4

Tabelle 1

BET-OF: BET-Oberfläche des jeweiligen Aluminiumoxids

5 c-2PN: cis-2-Pentennitril

t-2-PN: trans-2-Pentennitril

t-3-PN: trans-3-Pentennitril

c-3-PN: cis-3-Pentennitril

Die zu 100 % fehlenden Mengen sind Reste, z.B. isomere Nitrile.

10

Aus Vergleichsbeispiel 1 ist ersichtlich, dass mit einem Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 31,5 [m²/g] keine technisch akzeptablen Isomerisierungsumsätze erzielt wurden.

Zusammenfassung

Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.

5